

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035469 A1

(51) 国際特許分類⁷: C01B 3/38, 3/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013294

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 17 日 (17.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-303429
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋ラジエーター株式会社 (TOYO RADIATOR CO., LTD)

[JP/JP]; 〒151-0053 東京都 渋谷区 代々木三丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP). 株式会社日本ケミカル・プラント・コンサルタント (NIPPON CHEMICAL PLANT CONSULTANT CO., LTD) [JP/JP]; 〒101-0045 東京都 千代田区 神田鍛冶町 3 丁目 8 番地 6 Tokyo (JP).

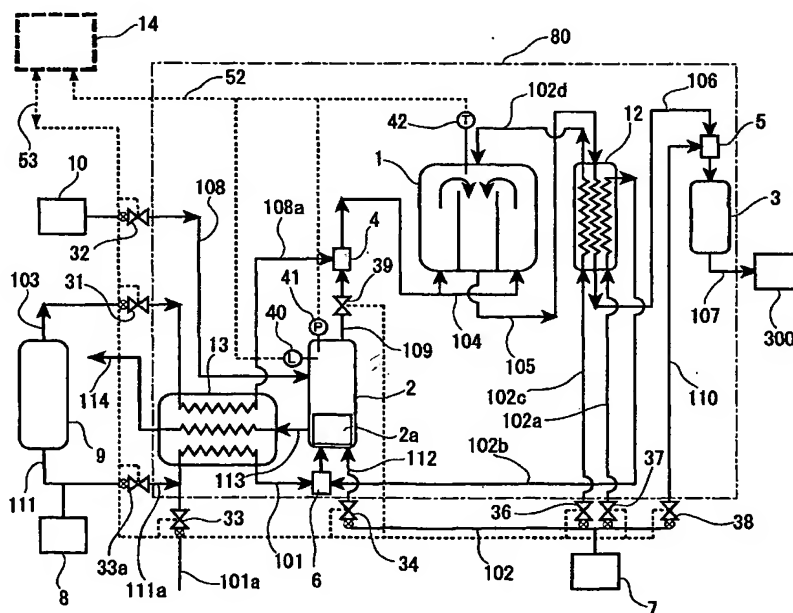
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桑原 武 (KUWABARA, Takeshi) [JP/JP]; 〒257-0031 神奈川県 秦野市 曾屋 9 3 7 番地 Kanagawa (JP). 富沢 良夫 (TOMIZAWA, Yoshio) [JP/JP]; 〒257-0031 神奈川県 秦野市 曾屋 9 3 7 番地 Kanagawa (JP). 吉野 靖 (YOSHINO, Yasushi) [JP/JP]; 〒257-0031 神奈川県 秦野市 曾屋 9 3 7 番地 Kanagawa (JP). 小野 純 (ONO, Jun) [JP/JP]; 〒257-0031 神奈川県 秦野市 曾屋 9 3 7 番地 Kanagawa (JP). 小林 茂樹 (KOBAYASHI, Shigeki) [JP/JP]; 〒257-0031 神奈川県 秦野市 曾屋 9 3 7 番地 Kanagawa (JP). 丸子 三郎

[続葉有]

(54) Title: AUTOOXIDATION INTERNAL HEATING TYPE STEAM REFORMING SYSTEM

(54) 発明の名称: 自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム



(57) Abstract: An autooxidation internal heating type steam reforming system designed so as to effect autoreforming of raw gas in the presence of oxygen to thereby form a hydrogen-rich reformed gas, comprising steam generating means (2) for heating water with combustion gas produced at combustion section (2a) to thereby generate steam, first suction mixing means (4) for introducing raw gas into steam stream by suction to thereby obtain a raw material/steam mixture, and reforming means (1) for oxidizing the raw gas contained in the raw material/steam mixture with oxygenic gas fed from outside to thereby carry out steam reforming of the raw gas with heat of oxidation reaction. The reformed gas is fed to fuel cell (300). Any anode waste gas is recycled as fuel for the steam generating means and/or the raw gas.

[続葉有]



(MARUKO,Saburo) [JP/JP]; 〒242-0014 神奈川県 大和市 上和田 4 3 0-3 Kanagawa (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(74) 代理人: 窪田 卓美 (KUBOTA,Takubi); 〒110-0003 東京都 台東区 根岸一丁目 1 番 3 5 号 Tokyo (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(57) 要約:

原料ガスを酸素の存在下に自己改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムにおいて、燃焼部 2 a で発生した燃焼ガスで水を加熱し水蒸気を発生させる水蒸気発生手段 2 と、水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料-水蒸気混合物を得る第 1 の吸引混合手段 4 と、原料-水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行なう改質手段 1 を備える。改質ガスは燃料電池 3 0 0 に供給される。アノード排ガスを前記水蒸気発生手段の燃料及び／又は原料ガスとしてリサイクルする。

明 細 書

自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム

技術分野

本発明は、原料ガスを水蒸気と酸素の存在下に自己酸化および改質を行って水素リ
5 ッちな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム
に関する。

背景技術

メタン等の炭化水素、メタノール等の脂肪族アルコール類、或いはジメチルエーテ
ル等のエーテル類などの原料ガスと水蒸気の混合物（以下、原料－水蒸気混合物とい
10 う）を水蒸気改質触媒の存在下に水蒸気改質し、水素リッチな改質ガスを生成するシ
ステムが従来から知られている。この改質システムで得られる水素リッチな改質ガス
は燃料電池の燃料として好適に利用される。改質システムの主要な構成要素である改
質反応器は、水蒸気改質反応に必要な熱量の供給形態から分類すると外部加熱型と内
部加熱型がある。メタンを原料ガスとして使用した場合の水蒸気改質の反応式は CH_4
15 $+ 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ で示すことができ、好ましい改質反応温度は $700 \sim$
 750°C の範囲である。

前者の外部加熱型は、バーナー等で発生した燃焼ガスで改質反応装置の壁面を外部
から加熱し、その壁を通して内部の反応室に改質反応に必要な熱を供給するものであ
る。

20 内部加熱型は上記外部加熱型を改良したものであり、改質反応装置における原料－

水蒸気混合物の供給側（上流側）に部分酸化反応層を装備し、該部分酸化反応層で発生した熱を用いて下流側に配備した水蒸気改質反応層を水蒸気改質反応温度まで加熱し、該加熱された水蒸気改質触媒層で水蒸気改質反応させて水素リッチな改質ガスを生成するように構成している。部分酸化反応は $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ で示すことができ、好ましい部分酸化反応の温度は 250℃以上の範囲である。

しかし、従来の外部加熱型および内部加熱型における改質反応装置は、加熱部の温度が 700℃程度の改質温度レベルよりも高温、たとえば 1000℃にもなるため、放熱によるエネルギー損失が大きく、装置を構成する部材に高温劣化を生じ、寿命が短いという問題があった。

10 前記内部加熱型の改良型として自己酸化内部加熱型の改質装置が特開 2001-192201 号公報に提案されている。従来から、酸素存在下では水蒸気改質触媒の機能が阻害されるとされていたが、該公報に提案された従来技術では、酸化触媒を共存させることにより該問題を解決し、酸素の存在下でも水蒸気改質触媒の本来の機能を有効に維持させることを可能とした。

15 上記従来技術に提案された改良技術では、酸化反応による発熱と水蒸気改質反応をそれぞれ酸化触媒と水蒸気改質触媒からなる混合触媒層で同時に行っている。すなわち、酸化発熱層と水蒸気改質反応（吸熱反応）層を共存させることにより、加熱部の温度と吸熱部の温度を同等に維持することが可能となる。また触媒等の構成部材の温度を所定の改質反応温度以下、例えば 700℃近傍に抑制でき、それによって構成部材
20 における寿命を増加できるとしている。また、改質装置内部の熱を有効に回収する機能を併せ持っているので高い改質効率が得られる。

上記従来技術の自己酸化内部加熱型の改質装置では、水供給ポンプから供給される水を冷却器で改質ガスと熱交換して昇温し、さらに改質反応装置で熱交換して水蒸気

を発生させる。そしてその水蒸気を混合器で原料ガスと混合している。

しかし水を改質ガスなどと熱交換して水蒸気を発生させる方式では、水蒸気の発生量が改質ガスの流量や温度により左右され、必要な量を正確に制御することが困難である。さらに、改質反応装置に比較的寸法が大きくなる蒸気発生用の熱交換部を設けるにはスペース的な困難性が伴い、装置構成が複雑化するという問題もある。

さらに、改質装置で生成した水素リッチな改質ガスは前記のように燃料電池用の燃料として利用できるが、上記従来技術の構成では燃料電池のアノード排ガスを水蒸気発生用の燃料として再利用できない。

一方、燃料電池のアノード排ガスを燃焼して水蒸気を発生させる場合には、その燃料を例えば加圧ポンプ等で加圧して燃焼器に供給する必要があるが、そのように構成するとシステムが複雑になり重量も大きくなる。このような重量増加は特に車両搭載型の燃料電池に改質ガスを供給する改質装置において不利な要素になる。

また前記従来技術では改質反応装置、混合器、水蒸気供給系統などが夫々別個に作られ、それら各機器の間を配管で接続することによりシステムを構成している。そのため1 kWから10 kW級の小型システムの場合には、独立した構成機器を結ぶ配管等からの放熱ロスが大きく、システム効率が低下するという問題があった。

そこで本発明は、上記従来技術に開示された自己酸化内部加熱型の改質装置の問題を解決することを課題とし、そのための新しい自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムを提供することを目的とする。

また本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、コンパクトな水蒸気発生手段を用いて改質に用いる水蒸気を高い発生効率で生成するシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、その

改質手段に供給する原料－水蒸気混合物を特別な動力装置を用いることなく効率よく生成するシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、水蒸気発生手段に供給する燃料－空気混合物を改質に用いる水蒸気を高い発生効率で生成するシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、高いシステム熱効率を達成したシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、コンパクトで改質効率の高い改質手段を有するシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、生成する改質ガスを燃料電池に供給する場合、燃料電池から排出する水素を含有するアノード排ガスを改質の原料ガスとしてリサイクルするシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、余剰水蒸気が生成した場合、それを有効に熱回収するシステムを提供することである。

さらに本発明の目的は、自己酸化内部加熱型の水蒸気改質システムにおいて、CO含有量を低減した改質ガスを生成するシステムを提供することである。

発明の開示

前記課題を解決する本発明に係る第1の発明は、原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムである。そして本システムは、燃焼用の空気と燃料を混合して得られた空気－燃料混合物を燃焼する燃焼部2aを含み、該燃焼部2aで発生した燃焼ガスで水を加熱し水素を発生させる水蒸気発生手段2と、水蒸気発生手段

2からの水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料－水蒸気混合物を得る第1の吸引混合手段4と、原料－水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段1を備えていることを特徴とする。

5 上記のシステムは燃焼熱で水蒸気を発生するので、高い水蒸気発生効率とシステムのコンパクト化を達成することができる。また吸引混合手段で原料－水蒸気混合物を生成するので、特別な動力装置を用いることなく原料－水蒸気混合物を高い混合効率および均一な混合形態で得られる。さらに原料系統の圧力が極めて低くなるので、配管継ぎ目等から原料ガスが外部に漏洩する恐れも少ない。

10 上記システムにおいて、前記空気－燃料混合物を得るために、燃焼用の空気中に燃料を吸引する第2の吸引混合手段6を設けることができる。このように空気－燃料混合物を吸引混合手段で行うと、特別な動力装置を用いることなく空気－燃料混合物を高い混合効率および均一な混合形態で得られる。さらに燃料系統の圧力が極めて低くなるので、配管継ぎ目等から燃料が外部に漏洩する恐れも少ない。

15 上記いずれかのシステムにおいて、改質手段1で生成した改質ガスに含まれる一酸化炭素ガスを酸化して低減するCO低減手段3を設けることができる。このようにCO低減手段3を設けると、例えば改質ガスを燃料電池の燃料として供給する場合に、改質ガスのCO含有率を極めて低いレベルにできるので、燃料電池の発電効率を高め寿命を延ばすことができる。

20 さらに上記いずれかのシステムにおいて、前記燃焼部2aから排出する燃焼排ガスで前記燃料、原料ガスおよび他の熱媒体の少なくとも1つを予熱もしくは加熱する熱交換手段13を有することができる。このような熱交換手段13を設けると、燃焼排ガスの熱を回収できるのでシステムの熱効率を高めることができる。

さらに上記いずれかのシステムにおいて、前記改質手段 1 から排出する改質ガスで
燃焼用の空気、燃料、水蒸気発生用の水、酸化用の酸素含有ガス、原料－水蒸気混合
物の少なくとも 1 つを予熱する少なくとも 1 つの熱交換手段（1 2， 1 2 a、 1 5，
1 6， 1 7）を設けることができる。このような構成にすることにより、システムの
5 熱効率を向上できる。

上記システムにおいて、前記熱交換手段の少なくとも 1 つは前記 CO 低減手段 3 の
下流側における改質ガスの配管に設けることができる。このようにすると CO 低減手
段の発熱反応により生成した熱を回収できると共に、燃料電池等の負荷設備側に特別
な冷却手段を設ける必要が無くなる。

10 さらに上記いずれかのシステムにおいて、前記水蒸気発生手段 2 で発生した水蒸気
に余剰が生じたとき、その余剰水蒸気の少なくとも一部で他の熱媒体（例えばコジェ
ネレーション設備の熱媒体）を加熱するように構成できる。このようにするとシステ
ム内で余剰となった水蒸気の熱回収ができるので、システム熱効率を常に高い状態に
維持できる。

15 上記システムにおいて、前記熱媒体は貯湯主室 2 7 a と副室 2 7 b が上下で連通し
た貯湯槽 2 7 内の水であり、前記余剰蒸気をその副室 2 7 b 内の水に供給するように
構成できる。このように構成すると、余剰水蒸気から常に安定した高温水を暖房装置
等のコジェネレーション設備に供給できる。

さらに上記いずれかのシステムにおいて、前記改質ガスを燃料電池に供給するよう
20 に構成できる。本発明の改質システムで生成した水素リッチな改質ガスは極めて低い
CO 含有率と比較的低温な形態を容易に達成できるので、燃料電池の燃料として効果
的に利用したシステムを提供できる。さらに改質システムが軽量化およびコンパクト
化できるので、車両搭載型の燃料電池を組み合わせた軽量・コンパクトなシステムを

構成できる。

上記システムにおいて、前記燃料電池のアノード排ガスを蒸気発生手段 2 における燃焼部 2 a の燃料として供給するように構成できる。このように構成するとアノード排ガスに含まれる水素や炭化水素を有効に回収できるので、システムの燃料消費量を

5 低減でき、環境も汚染しない。

上記システムにおいて、前記燃料電池のアノード排ガスに前記余剰水蒸気の少なくとも一部を混合する混合部と、混合部で得られた混合物を他の熱媒体で冷却して湿分を凝縮する脱水用の熱交換手段 1 9 と、脱水後の混合物を混合部に流入する前記アノード排ガスおよび余剰水蒸気で加熱する再加熱用の熱交換手段 1 8 を設け、再加熱用
10 の熱交換手段 1 8 から流出する脱水後の混合物を前記燃焼部 2 a の燃料として供給するように構成できる。

このように余剰水蒸気をアノード排ガスに混合すると、余剰水蒸気の熱を他の熱媒体に回収できる。また脱水用の熱交換手段 1 9 によりアノード排ガスの湿分低減と同時に水蒸気の湿分も低減できるので、燃焼部 2 a の燃焼効率の低下を回避できる。さらに再加熱用の熱交換手段 1 8 により脱水後のアノード排ガスと水蒸気の混合物が
15 脱水前の比較的高温のアノード排ガスで再加熱するので、特別な加熱源を供給する必要がない。

さらに上記いずれかのシステムにおいて、前記改質手段 1 は、伝熱性の隔壁 6 2 b で仕切られた第 1 反応室 6 1 a と第 2 反応室 6 2 a を有し、第 1 反応室 6 1 a にはその一方の端部に原料-水蒸気混合物を供給する原料供給部 6 8、他方の端部に排出部
20 6 8 a をそれぞれ設けると共に、その内部に水蒸気改質触媒層 7 1 a を充填し、第 2 反応室 6 2 a にはその一方の端部に第 1 反応室 6 1 a の排出部 6 8 a に連通する原料供給部 6 9 a および酸素含有ガス導入部 6 3、他方の端部に排出部 6 9 をそれぞれ

設けると共に、その内部の供給部 6 9 a 側に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層 7 2 a、中間部に伝熱粒子層 7 2 b、排出部側にシフト触媒層 7 2 e を順に充填することができる。

改質手段 1 をこのように構成すると、寸法が小型化し、高い熱効率、高い改質効率
5 および低い CO 含有率で水素リッチな改質ガスを生成することができる。

上記システムにおいて、前記第 1 反応室 6 1 a はその原料供給部 6 8 側に伝熱粒子層 7 1 b を充填し、排出部 6 8 a 側に水蒸気改質触媒層 7 1 a を充填し、前記隔壁 6 2 b を介して、第 1 反応室 6 1 a の伝熱粒子層 7 1 b と第 2 反応室 6 2 a の伝熱粒子層 7 2 b 及びシフト触媒層 7 2 e とが対向しているように構成できる。このように構成
10 すると第 2 反応室 6 2 a で発生する反応熱を第 1 反応室 6 1 a に高い伝熱効率で移動することができ、それによって改質手段 1 の熱効率および改質効率を高めることができる。

上記いずれかのシステムにおいて、前記複数の隔壁 6 2 b は前記原料供給部 6 8 および前記排出部 6 9 側の端部が互いに連結された固定端になっており、それと反対側
15 の端部は互いに連結されていない自由端になっているように構成できる。このように構成すると、改質反応により温度上昇した改質手段 1 の熱膨張を自由端により吸収できるので、改質手段 1 に大きな応力歪みが発生することを防止できる。

さらに上記いずれかのシステムにおいて、前記改質手段 1、前記水蒸気発生手段 2 および第 1 の吸引混合手段 4 は一体的なパッケージ構造になるように構成できる。こ
20 のようにシステムの主要部をパッケージ構造とすることにより、システムをよりコンパクト化でき、メンテナンスも容易になる。

上記システムにおいて、前記パッケージ構造には、さらに改質手段 1 に供給する酸化用の酸素含有ガスおよび／又は水蒸気発生手段 2 に供給する燃焼用の空気を予熱

する熱交換手段 1 2 を含めることができる。このようにするとシステムのコンパクト化の達成率がより大きくなる。

前記課題を解決する本発明に係る第 2 の発明は、原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部
5 加熱型水蒸気改質システムである。そして本システムは、原料ガスと水蒸気発生手段により発生した水蒸気を混合して原料－水蒸気混合物を得る混合手段 1 2 3 と、原料－水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段 1 を備え、

10 前記改質ガスは燃料電池に供給され、燃料電池から排出するアノード排ガスの少なくとも一部を前記原料ガスとして供給するリサイクル手段 1 2 2 を設けたことを特徴とする。

このようにアノード排ガスのリサイクル手段 1 2 2 を設けると、余剰のアノード排ガスを有効活用できる。またアノード排ガス中の N_2 、 CO_2 により改質ガス中の水素
15 濃度が薄められて、メタン等の水素転化率を高めることができる。さらに燃料電池本体に必要以上の水素量を供給することが可能になるので、燃料電池内を流れる改質ガスの流速を高できる。燃料電池内の流速が高くなると該部分に生成する水滴を吹き飛ばして電極に水幕が形成されて発電効率が低下することを防止できる。

上記システムにおいて、前記混合手段 1 2 3 は水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料
20 料－水蒸気混合物を得る第 1 の吸引混合手段 4 により構成され、その第 1 の吸引混合手段 4 に前記アノード排ガスが吸引されるように構成できる。このように混合手段 1 2 3 として第 1 の吸引混合手段 4 を用いると、同じ手段で他の原料とアノード排ガスを同時に水蒸気と混合できる。また他の原料とアノード排ガスを選択的に水蒸気と混

合する事も出来る。さらに特別な動力装置を用いなくても、容易にアノード排ガスと水蒸気の混合物を得ることができる。さらに原料系統の圧力が極めて低くなるので、配管継ぎ目等から他の原料ガスやアノード排ガスが外部に漏洩する恐れも少ない。

上記いずれかのシステムにおいて、前記水蒸気発生手段は燃焼用の空気と燃料を混合して得られた空気－燃料混合物を燃焼する燃焼部 2 a を含み、前記燃料として前記アノード排ガスの少なくとも一部を供給するように構成できる。このような水蒸気発生手段を用いるとアノード排ガスの燃焼熱で水蒸気を発生するので、水蒸気を高効率で発生でき、システムのコンパクト化も達成できる。

上記システムにおいて、前記空気－燃料混合物を得るため、燃焼用の空気中に燃料を吸引する第 2 の吸引混合手段 6 を設けることができる。このように空気－燃料混合物を吸引混合手段で行うと、特別な動力装置を用いることなく空気－燃料混合物を高い混合効率および均一な混合形態で得られる。さらに燃料系統の圧力が極めて低くなるので、配管継ぎ目等から燃料が外部に漏洩する恐れも少ない。

上記いずれかのシステムにおいて、前記水蒸気発生手段で発生する水蒸気に余剰が生じたとき、その余剰分を低減するように前記燃焼部 2 a へのアノード排ガスの供給量を減少し、前記混合手段 1 2 3 へのアノード排ガスの供給量を増加する制御を行う制御手段 1 4 を設けることができる。このような制御手段 1 4 を設けると、余剰水蒸気の有効利用を自動的に行うことができる。

上記システムにおいて、水蒸気発生手段で発生する水蒸気の圧力を検出する圧力検出手段を設け、その検出圧力が予め設定された値より上昇したとき、その上昇値を水蒸気の余剰分として制御手段に入力し、制御手段は検出圧力が前記設定値になるように前記燃焼部 2 a へのアノード排ガスの供給量を減少し、前記前記混合手段へのアノード排ガスの供給量を増加するように制御するように構成できる。余剰水蒸気の量と

水蒸気発生手段 2 で発生する水蒸気圧力は相互関係があるので、水蒸気圧力を検出することにより容易に余剰水蒸気の量を検出できる。

前記課題を解決する本発明に係る第 3 の発明は、原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部
5 加熱型水蒸気改質システムである。そして本システムは、原料ガスと水蒸気発生手段により発生した水蒸気を混合して原料－水蒸気混合物を得る混合手段 1 2 3 と、原料－水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段 1 を備え、

10 前記改質ガスは燃料電池 3 0 0 に供給され、燃料電池 3 0 0 から排出するアノード排ガスは前記水蒸気発生手段 2 の燃料および／または前記原料ガスとして供給され、前記改質手段 1 は少なくとも水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層 7 2 a とシフト触媒層 7 2 e を備え、前記シフト触媒層 7 2 e 中に燃料電池 3 0 0 から排出するアノード排ガスを予熱する熱交換手段 1 2 1 を設けたことを特徴とする。

15 このようにシフト触媒層 7 2 e 中に燃料電池から排出するアノード排ガスを予熱する熱交換手段 1 2 1 を設けると、シフト触媒層 7 2 e の熱を効果的に回収できる。またシフト触媒層 7 2 e の平均温度が低下するので、触媒効率を高めることができると共にシフト触媒の寿命も長くできる。さらに熱交換手段 1 2 1 を改質手段 1 の内部に設けるのでシステムをより小型化できる。

20 上記システムにおいて、前記改質手段 1 は、伝熱性の隔壁 6 2 b で仕切られた第 1 反応室 6 1 a と第 2 反応室 6 2 a を有し、第 1 反応室 6 1 a にはその一方の端部に原料－水蒸気混合物を供給する原料供給部 6 8、他方の端部に排出部 6 8 a をそれぞれ設けると共に、その内部に水蒸気改質触媒層 7 1 a を充填し、第 2 反応室 6 2 a には

その一方の端部に第1反応室61aの排出部68aに連通する原料供給部69aおよび酸素含有ガス導入部63、他方の端部に排出部69をそれぞれ設けると共に、その内部の供給部69a側に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層72a、中間部に伝熱粒子層72b、排出部側にシフト触媒層72eを順に充填して構成する

5 ことができる。

このように構成した改質手段1を用いると、シフト触媒層72eの触媒効率を高めることができると共に、改質手段1の寸法が小型化し、高い熱効率、高い改質効率および低いCO含有率で水素リッチな改質ガスを生成することができる。

上記いずれかのシステムにおいて、前記熱交換手段121に供給されるアノード排

10 ガスの湿分を除去する脱水用の熱交換手段を設けることができる。このようにアノード排ガスの湿分を低下させると、熱交換器121での熱交換効率を高めることができる。

図面の簡単な説明

図1は本発明の自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムのプロセスフロー説明図

15 である。

図2は図1における第1の吸引混合手段4または第2の吸引混合手段6の具体的構造を示す横断面図である。

図3(a)は図1に示した改質手段1の具体的構成を示す縦断面図であり、図3(b)はそのB-B断面図であり、図3(c)は(a)のC-C断面図である。

20 図4は本発明に係る自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムの他の例を示すプロセスフロー図である。

図5は本発明に係る自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムの更に他の例を示す

プロセスフロー図である。

発明を実施するための最良の形態

次に図面により本発明の最適な実施形態を説明する。図1において、80は自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムのパッケージ構造を示し、周辺機器との取り合いインターフェース条件を満足するように設計される。すなわち、各システムを構成する機器をユニットとして、共通の架台、ラック、容器またはケースにボルト等の締結具を利用して着脱自在に取り付け、さらに、機器相互をコンパクトに配置して相互間の配管を短くし、放熱損失を極力減少するように構成される。

水蒸気発生手段2は燃焼部2aと第2の吸引混合手段6を備えており、燃焼部2aには第2の吸引混合手段6から供給される空気-燃料混合物を燃焼するバーナー（図示せず）が設けられる。また水蒸気発生手段2には水タンク10から水または純水を供給する配管108と、第1の吸引混合手段4へ水蒸気を供給する配管109が接続される。配管108には遠隔操作可能な流量調整弁32（例えば空気圧式、油圧式または電動式などで駆動される調整弁、以下他の流量調整弁も同様である。）が設けられ、配管109には流量調整弁39が設けられる。

さらに水蒸気発生手段2には水貯留部（水ドラム）の水位を検出する水位検出手段40と、水貯留部で発生する水蒸気の圧力を検出する圧力検出手段41が設けられ、それらの検出値に比例する電気信号（検出信号）が制御手段14にそれぞれ入力される。

制御手段14は水位検出手段40や圧力検出手段41の検出値、または他の操作盤等から操作指令を受けて各流量調整弁などを制御する。この制御手段14は例えばコンピュータ装置により構成される。コンピュータ装置は、種々の制御動作を行うCP

U (中央演算装置)、オペレーションシステム (OS) や制御プログラムを格納した ROM や RAM 等の記憶部、キーボードやマウス、もしくは操作盤などの入力部などにより構成され、さらに必要に応じてディスプレイやプリンタ等が附加される。なお制御手段 14 を本システムが収容されるパッケージ構造 80 から離れた場所に設置

5 し、通信回線を利用して前記流量調整弁等を制御することもできる。

燃焼部 2 a には燃焼排ガスを排出する配管 113 が接続され、その配管 113 は熱交換手段 13 を経て配管 114 に連通し、その配管 114 の先端部は外部に開口する。熱交換手段 13 には燃料電池のアノード排ガス等のガス燃料や液体燃料を供給する配管 101 a が接続され、配管 101 a は熱交換手段 13 を経て配管 101 に連通し、

10 その配管 101 の先端部は第 2 の吸引混合手段 6 に接続される。

燃焼部 2 a にはさらに配管 112 が接続される。配管 112 は流量調整弁 34 を介して加圧空気供給系 7 から延長する配管 102 に連通する。配管 112 から供給される空気は燃焼部 2 a の運転開始時などにおけるパージ用空気および／または燃焼部 2 a の燃焼温度張設用として利用される。すなわち運転開始信号により、制御手段 1

15 4 から流量調整弁 34 を開ける制御信号が設定された時間だけ出力され、それによって燃焼部 2 a 内部がパージされる。また、燃焼部 2 a の燃焼温度が所定値以下になるように予め設定された量の空気が供給される。

貯留タンクを有する原料供給系 8 から延長する原料ガス供給用の配管 111 は脱硫手段 9 の入口側に接続され、脱硫手段 9 の出口側には脱硫された原料ガスが流出する配管 103 が接続される。配管 103 には遠隔操作可能な流量調整弁 31 が設けられ、流量調整弁 31 の下流側は前記熱交換手段 13 を経て配管 108 a に連通し、配管 108 a の先端部は第 1 の吸引混合手段 4 に接続される。なお図示の熱交換手段 13 は 3 流体式の熱交換器を使用しているが、燃焼排ガスの熱交換配管を有する 2 流体

20

式の熱交換器を2基使用することもできる。

また、前記第2の吸引混合手段6には、燃焼用の空気を供給する配管102bが接続され、その配管102bは後述する熱交換手段12を経て配管102aに連通する。配管102aには遠隔操作可能な流量調整弁37が設けられ、配管102aの先端部
5 は空気圧縮機などを備えた加圧空気供給系7に連通する。また配管101aには原料ガス供給用の配管111から分岐した配管111aが接続され、その配管111aには遠隔操作可能な流量調整手段33aが設けられる。

改質手段1には第1の吸引混合手段4からの原料—水蒸気混合物を供給する配管104と、加圧空気などの加圧された酸素含有気体を供給する配管102dが接続さ
10 れる。配管102dは熱交換手段12を経て遠隔操作可能な流量調整弁36を設けた配管102cに連通し、配管102cの先端部は前記加圧空気供給系7に接続される。さらに改質手段1には改質ガス排出用の配管105が接続され、配管105は熱交換手段12を経て配管106に接続され、配管106の先端部は酸化用の空気を混合する混合手段5に接続される。混合手段5の出口側はCO低減手段3に連結され、その
15 出口側の配管107は燃料電池300などの負荷設備に接続される。なおCO低減手段の酸化触媒としては、例えばPt、Pd等の貴金属触をセラミック粒子に担持したペレットタイプのものや、金属ハニカム構造体或いはセラミックハニカム構造体にPt、Pd等の貴金属触を担持したものを使用できる。

前記混合手段5には遠隔操作可能な流量調整弁38を設けた加圧空気供給用の配
20 管110が接続され、配管110の先端部は前記加圧空気供給系7に接続される。

なお本例では第2の熱交換手段12として3流体熱交換器を使用しているが、改質ガスの熱交換配管を有する2流体熱交換器を2基使用することもできる。

後述するように、改質手段1には第1の反応室61aと第2の反応室62a（図3

参照) が配置され、第 2 の反応室 6 2 a に収容された混合触媒層 7 2 a の温度を検出する温度検出手段 4 2 が設けられる。なお温度検出手段 4 2 の検出信号は制御手段 1 4 に入力する。

図 2 に示すように、第 1 の吸引混合手段 4 と第 2 の吸引混合手段 6 は、容量などが異なるだけでいずれも同じ原理のエジェクタ 2 0 で構成される。エジェクタ 2 0 は固定部 2 1 と、固定部 2 1 から延長する内部ノズル構造体 2 2 および外部ノズル構造体 2 3 を備え、外部ノズル構造体 2 3 に開口部 2 4、2 5 および絞り部 2 6 が設けられる。

次に第 1 の吸引混合手段 4 の場合を例にその作用を説明する。内部ノズル構造体 2 2 に主流体である蒸気流を矢印のように供給したとき、蒸気流のベンチュリー効果により空間部 2 6 部分が減圧状態になる。そして開口部 2 4 から副流体である原料ガスを矢印のように供給すると、原料ガスは吸引され蒸気流と均一に混合して開口部 2 5 から噴出する。従って、原料ガスは特別な動力装置を用いなくても水蒸気と均一に混合され、均質な原料-水蒸気混合物が得られる。

第 2 の吸引混合手段 6 の場合は、主流体である空気を内部ノズル構造体 2 2 に供給し、副流体である燃料ガスを開口部 2 4 から供給することにより、燃料ガスは特別な動力装置を用いなくても空気と均一に混合する。

なお、前記混合手段 5 も図 2 のようなエジェクタ 2 0 により構成できる。その場合は改質ガスが主流体になり、加圧空気を吸引して混合する。

図 3 において、改質手段 1 は、図 3 (c) の如く、横断面外周が方形の縦長の外側筒 6 1 と、その内部に所定間隔で配置された横断面外周が方形の縦長の 2 つの内側筒 6 2 を備えている。外側筒 6 1 は上下両端が閉塞され、内側筒 6 2 は上下両端が開放されると共に、その下端縁が外側筒 6 1 の底に溶接固定されている。その内側筒 6 2

の底面には改質ガスの流出口が開口する。外側筒 6 1 の内壁面と内側筒 6 2 の外壁面と間の空間部に第 1 反応室 6 1 a が形成され、内側筒 6 2 の内部に第 2 反応室 6 2 a が形成される。

内側筒 6 2 の側壁は耐食性を有し且つ伝熱性の良いステンレス等の金属で作られており、そのため第 1 反応室 6 1 a と第 2 反応室 6 2 a は良好な伝熱性の隔壁 6 2 b で仕切られた状態になっている。

第 1 反応室 6 1 a の一方の端部（図 3 の下側）に原料－水蒸気混合物を供給する原料供給部 6 8 が設けられ、他方の端部（図 3 の上側）に排出部 6 8 a が設けられる。また第 1 反応室 6 1 a の内部には排出部 6 8 a 側から順に多数の微小な貫通部を有する支持板 7 3 a、7 3 c、7 3 e が設けられ、支持板 7 3 a と 7 3 c の間に水蒸気改質触媒層 7 1 a が充填され、支持板 7 3 c と 7 3 e の間に伝熱粒子層 7 1 b が充填されている。

第 2 反応室 6 2 a の一方の端部（図 3 の上側）に第 1 反応室 6 1 a の排出部 6 8 a と連通する原料供給部 6 9 a が設けられると共に、その原料供給部 6 9 a に空気などの酸素含有ガスを導入する酸素含有ガス導入部 6 3 のマニホールド 6 4、6 5 が連通する。また第 2 反応室 6 2 a の他方の端部（図 3 の下側）にマニホールド 6 6 を有する排出部 6 9 が設けられる。さらに第 2 反応室 6 2 a の内部には原料供給部 6 9 a 側から順に多数の微小な貫通部を有する支持板 7 3 a、7 3 b、7 3 c、7 3 d、7 3 e が設けられる。

なお図示の例では第 1 反応室 6 1 a に設ける支持板 7 3 a、7 3 c、は第 2 反応室 6 2 a に設ける支持板 7 3 c、7 3 d は同じ高さになっているが、両者を互いに異なる高さで設けることもできる。また、上記の酸素含有ガス導入部 6 3 は、改質装置 1 の下方から導くこともできる。例えば外筒 6 1 の底面を貫通して、空気導入パイプを

第2反応室62a内にその上端部まで挿通し、そのパイプの上端部に空気孔を設けることもできる。それにより、パイプ内の空気と第2反応室62aの各層との間で熱交換をし、空気を加熱することができる。この場合には、改質装置から熱回収することができ、熱効率を上げることができる。

- 5 第2反応室62aの支持板73aと73bの間に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層72aが充填され、支持板73bと73cの間に伝熱粒子層72bが充填され、支持板73cと73dの間に高温シフト触媒層72cが充填され、支持板73dと73eの間に低温シフト触媒層72dが充填される。そして高温シフト触媒層72cと低温シフト触媒層72dの両層でシフト触媒層72eが構成される。なお第2の反応室62aに配置した支持板73aと73bの間に存在する周囲壁は断熱壁70とされ、酸化触媒による酸化反応熱が第1の反応室61aに逃げることを防止している。この断熱壁は二重構造の壁とし、中間に空気層を設けることができる。

- 第1の反応室61aに充填する水蒸気改質触媒層71aは、原料ガスを水蒸気改質する触媒層であり、例えば特開2001-192201号公報に開示されている改質
15 反応触媒と同様なもので構成できるが、その中でも $\text{NiS}-\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ などのNi系改質反応触媒が望ましい。また $\text{WS}_2-\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{NiS}-\text{WS}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ などの改質反応触媒も使用できる。さらにまた、必要に応じて貴金属触媒を使用することもできる。

- 混合触媒層72aを構成する主要成分である水蒸気改質触媒は、前記第1の反応室
20 61aに充填する水蒸気改質触媒と同様なものを使用できる。この水蒸気改質触媒の使用量は、原料-水蒸気混合物が混合触媒層72aを通過する間に水蒸気改質反応が完了するに十分な値とされるが、その値は使用する原料ガスの種類により変化するので、最適な範囲を実験等により決定する。

混合触媒層 7 2 a に均一に分散される酸化触媒は原料－水蒸気混合物中の原料ガスを酸化発熱させて水蒸気改質反応に必要な温度に昇温するものであり、例えば白金 (P t) やパラジウム (P d) を使用することができる。水蒸気改質触媒に対する酸化触媒の混合割合は、水蒸気改質すべき原料ガスの種類に応じて 1 ～ 5 % 程度の範囲
5 で選択する。例えば原料ガスとしてメタンを使用する場合は 3 % ± 2 % 程度、メタノールの場合は 2 % ± 1 % 程度の混合割合とすることが望ましい。なお、同一の担持体上に酸化触媒と水蒸気改質触媒とを同時に担持させた触媒でもよい。

第 1 反応室 6 1 a の伝熱粒子層 7 1 b と第 2 反応室 6 2 a の伝熱粒子層 7 2 b は、隔壁 6 2 b を介して第 2 反応室 6 2 a の熱エネルギーを効率よく第 1 反応室 6 1 a
10 に伝達するために設けられる。すなわち第 2 反応室 6 2 a に充填する伝熱粒子層 7 2 b は、混合触媒層 7 2 a から的高温流出物の熱エネルギーを伝熱して第 1 反応室 6 1 a に充填する水蒸気改質触媒層 7 1 a 部分を加熱し、第 1 反応室 6 1 a に充填する伝熱粒子層 7 1 b は、発熱反応部であるシフト触媒層 7 2 e からの熱エネルギーで原料供給部 6 8 から流入する原料－水蒸気混合物を加熱し、それら両方の熱エネルギー伝
15 達により第 1 反応室 6 1 a の水蒸気改質触媒層 7 1 a 部分における温度を水蒸気改質反応温度まで昇温する。なおこれら伝熱粒子層 7 1 b と伝熱粒子層 7 2 b を構成する伝熱粒子は、例えばアルミナ或いは炭化珪素等のセラミック粒子または金属ハニカム体構造で構成できる。なお、上記の伝熱粒子層 7 2 b を設けないこともできる。

高温シフト触媒層 7 2 c と低温シフト触媒層 7 2 d の両層により構成されるシフ
20 ト触媒層 7 2 e は、改質ガス中に含まれる一酸化炭素を酸化して水素を生成するものである。すなわち、改質ガスに残存する水蒸気と一酸化炭素の混合物をシフト触媒の存在下に水素と炭酸ガスにシフト変換して水素を発生させ、改質ガス中の水素濃度をより高くし、一酸化炭素濃度をそれに応じて低くする。なお、高温シフト触媒層 7 2

cと低温シフト触媒層72dの間に伝熱粒子層を設けることもできる。

高温シフト触媒層72cや低温シフト触媒層72dを形成するシフト触媒としては、 CuO-ZnO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 または酸化銅の混合物等を使用することができる。しかし700℃以上で反応を行う場合には Cr_2O_3 を使用することが望ましい。但し、場合によりシフト触媒として公知の貴金属を使用することもできる。

内側筒62の外周を形成する前記複数の隔壁62bは、前記原料供給部68および前記排出部69側の端部がa部分で互いに連結されて固定端となっており、それと反対側の端部は互いに連結されずに自由端になっている。そのため改質反応によって高温状態となる第1反応室61aと第2反応室62a間に熱膨張差が生じたとき、特に第2反応室62aの熱膨張が多い場合、その熱膨張による第2反応室62aの伸張を前記自由端により吸収して歪みが発生することを防止できる。

次に図1の自己酸化加熱型水蒸気改質システムにより原料ガスの水蒸気改質を行う方法について説明する。

(水蒸気発生操作)

最初に加圧空気供給系7を起動しておき、システムへ加圧空気を供給すると共に制御手段14を起動状態としておく。次に水蒸気発生手段2を運転する。蒸気発生手段2の水貯留部(水ドラム)の水位は水位検出手段40で検出され、その検出値が予め設定された値より少ないときには、制御手段14から流量調整弁32を開ける制御信号が出力され、水貯留部の水位を常に所定範囲に維持する。

制御装置14は水蒸気発生手段2の燃焼部2aのバーナーを起動する制御信号を出力すると共に、さらに流量調整弁37、33(または33a)を制御して燃焼部2aへ所定流量の燃料-空気混合物を供給する。すなわち、制御手段14は圧力検出器41からの水蒸気圧力検出値が予め設定された値になるように、第2の吸引混合手段

6へ加圧空気を流す配管102bの流量調整弁37を制御する。

制御された空気流が第2の吸引混合手段6に流入すると、その流量に対して所定割合で燃料が吸引して両者が均一に混合される。そのため燃料供給系統に特別な動力装置等の昇圧手段を設ける必要がない上に、均一混合により燃焼部2a内部では局部的
5 に高温になる領域がなくなり、良好な燃焼進行によってNO_xの発生は低く抑えられ、環境にやさしい燃焼排ガスを排出することができる。

第2の吸引混合手段6を使用する場合には、制御手段14は燃料の最大許容流量が設定できるように流量調整弁33の弁開度を制御すればよいが、流量調整弁33の弁開度を空気流量にほぼ比例するように制御することもできる。また第1の吸引混合手段
10 段6に供給される加圧空気の圧力は常圧より僅かに高い値、例えば0.02MPa程度に設定することにより、第2の吸引混合手段6に燃料ガスを吸引できるレベルの負圧を発生させることができる。

流量調整弁33を開けることにより、配管101aから燃料電池のアノード排ガス、都市ガス、プロパンガス、天然ガスなどのガス燃料、または灯油などの液体燃料が第
15 2の吸引混合手段6に供給される。また流量調整弁33aを開けることにより配管111からメタン、エタン、プロパン等の炭化水素、メタノール等のアルコール類、ジメチルエーテル等のエーテル類または残水素を含む燃料電池のアノード排ガスなどの原料ガスをガス燃料として第2の吸引混合手段6に供給することもできる。この流量調整弁33と33aの選択は、例えば制御手段14への燃料選択指令により行うこ
20 とができる。また、必要により両者を同時に調整することもできる。

燃焼部2aからの燃焼排ガスは配管113から熱交換手段13に供給され、そこで冷やされてから配管114により外部に排出される。一方、配管101aまたは111から供給される燃料は熱交換手段13で加熱されてから第2の吸引混合手段6に

供給される。

(原料－水蒸気混合操作)

水蒸気発生手段 2 で発生した水蒸気は、流量調整弁 3 9 や図示しないオリフィス等で流量調整されて第 1 の吸引混合手段 4 に供給されるが、その流量調整は制御手段 1 4 からの制御信号やオリフィスの機能で行われる。すなわち制御手段 1 4 に設けた入力手段から改質手段 1 への原料供給流量の設定値を入力すると、制御手段 1 4 は流量調整弁 3 9 に所定の弁開度を維持する制御信号を出力する。また、流量調整弁の弁開度を調整することに代え、複数の異なる流量調整用のオリフィスを用意し、それらを切換弁により切り換えて使用することもできる。このような流量調整により制御の信頼性と装置の簡略化および安価な装置を提供できる。このような切換弁とオリフィスによるステップ的な制御は、他の多くの流量調整弁にも適用できる。

好適な原料ガスと水蒸気の混合割合は、原料ガスに含まれている炭素 C を基準に表示すると、例えば炭化水素の場合は $H_2O/C = 2.5 \sim 3.5$ の範囲が好ましく、脂肪族アルコールの場合は $H_2O/C = 2 \sim 3$ の範囲が好ましい。

第 1 の吸引混合手段 4 には前記のように水蒸気流量に対して所定割合のメタン、エタン、プロパン等の炭化水素、メタノール等のアルコール類、ジメチルエーテル等のエーテル類または残水素を含む燃料電池のアノード排ガス、さらには都市ガス、プロパンガス、天然ガスなどの原料ガスが配管 1 0 3 から吸引される。そして第 1 の吸引混合手段 4 から均一な原料－水蒸気混合物が流出して改質手段 1 に供給される。このように原料ガスは第 1 の吸入混合手段 4 において水蒸気流の吸引力により自動的に吸引されるので、原料ガス系統に特別な動力手段等の昇圧手段を設ける必要はない。

なお原料供給系 8 から供給される原料ガスは、配管 1 1 1、脱硫手段 9、流量調整弁 3 1 および第 1 の熱交換手段 1 3 を経て配管 1 0 8 a に流入する。そして原料ガス

は制御手段 1 4 からの制御信号により所定開度に維持された流量調整弁 3 1 でその最大許容流量を制限され、第 1 の熱交換手段 1 3 で所定温度に加熱されてから第 1 の吸引混合手段 4 に供給される。

(改質反応操作)

- 5 前記のように、第 1 の吸引混合手段 4 から配管 1 0 4 に流出した原料－水蒸気混合物は改質手段 1 の原料供給部 6 8 (図 3) を経て第 1 反応室 6 1 a 内に流入する。平常運転時においては、第 2 反応室 6 2 a から隔壁 6 2 b を通して伝熱する熱エネルギーによって、第 1 反応室 6 1 a に充填された伝熱粒子層 7 1 b が昇温されているので、第 1 反応室 6 1 a に流入した原料－水蒸気混合物はその伝熱粒子層 7 1 b を通過する間に改質反応温度まで昇温する。

改質反応温度に達した原料－水蒸気混合物は、次いで水蒸気改質触媒層 7 1 a を通過し、その間に原料－水蒸気混合物の一部が水蒸気改質反応して水素リッチな改質ガスに変換される。そして水素を含む改質ガスと反応しなかった残りの原料－水蒸気混合物が排出部 6 8 a から一体となって排出する。

- 15 但し、運転開始から暫くの間は、原料－水蒸気混合物が改質反応温度まで昇温できないので、その時点の温度に応じて水蒸気改質反応は低下もしくは殆ど進行せずに、原料－水蒸気混合物はほぼ流入時に近い組成で排出部 6 8 a から排出する。なお水蒸気改質反応は吸熱反応であるから、排出部 6 8 a から流出する混合物の温度は水蒸気改質触媒層 7 1 a の平均温度より低下する。

- 20 第 1 反応室 6 1 a の排出部 6 8 a から排出した前記改質ガスと原料－水蒸気混合物は、第 2 反応室 6 2 a の原料供給部 6 9 a から混合触媒層 7 2 a に流入する。その際、原料供給部 6 9 a には酸素含有ガス導入部 6 3 から酸素含有ガスとして空気が供給され、その空気は混合触媒層 7 2 a に流入する原料－水蒸気混合物等に混入する。

酸素含有ガス導入部 6 3 から供給される空気流量は制御手段 1 4 で制御される流量調整弁 3 6 によって調整される。すなわち、制御手段 1 4 には水蒸気流量を調整する流量調整弁 3 5 の制御情報が記憶されており、水蒸気流量は原料－水蒸気混合物の流量と相関関係にあるので、該制御情報から必要とする空気流量を算出して流量調整弁 3 6 に最適な制御信号を出力する。

上記のように原料－水蒸気混合物は混合触媒層 7 2 a に流入するが、その原料－水蒸気混合物を構成する原料ガスの一部は流入した空気中の酸素と反応して酸化し、その反応熱により原料－水蒸気混合物を改質反応に必要なレベルまで昇温する。すなわち自己酸化加熱が行われる。なお混合触媒層 7 2 a における平均温度は水蒸気改質反応に適した温度、例えば 6 5 0℃～7 5 0℃程度、標準的には 7 0 0℃前後の温度に維持することが望ましい。

一方、混合触媒層 7 2 a における温度管理は、水蒸気改質反応に適した温度とすることが重要であるが、それと共に、その下流側の伝熱粒子層 7 2 b との境界における温度が所定レベルに維持できるように管理することも重要である。例えば伝熱粒子層 7 2 b との境界における温度が 6 5 0℃以上、好ましくは 7 0 0℃以上になるように、混合触媒層 7 2 a における平均温度を管理すると、前記第 1 反応室 6 1 a における伝熱粒子層 7 1 b の温度は少なくとも 5 0 0℃以上に維持することができ、それによって第 1 反応室 6 1 a の水蒸気改質反応を十分に促進できる。

混合触媒層 7 2 a の平均温度を上記のような範囲に維持するには、例えば混合触媒層 7 2 a を通過する改質ガスの S V 値 (Space Velocity) を使用する触媒機能の要求仕様に合わせることによって実現できる。本実施形態においては、混合触媒層 7 2 a の平均温度を水蒸気改質反応が進行できる改質反応温度に維持する。そして水蒸気改質反応に昇温させるために必要な酸素量と、その酸素を完全に反応させるための酸化

触媒量が共に最小になるようにすることが望ましい。実験によれば、水蒸気改質反応のための改質触媒に対するSV値は5000程度、部分酸化反応のための酸化触媒に対するSV値は100,000程度とすることが好ましいことが分かっている。

水素リッチな改質ガスは混合触媒層72aからその下流側の伝熱粒子層72bに
5 流入するが、その温度は650℃以上、好ましくは700℃以上の温度になるように
運転することが望ましい。前記のように、流入した改質ガスが伝熱粒子層72bを通
過する間に、その顕熱の一部が隔壁62bを通して第1の反応室61aの伝熱粒子層
71bに移動し、好適に設定された場合には、伝熱粒子層72bから下流側の高温シ
フト触媒層72cに流入する際の改質ガス温度は、シフト反応に適する500℃以下
10 に下降させることもできる。

高温シフト触媒層72cに流入した改質ガスはシフト反応により含まれている一
酸化炭素の殆どが水素に変換される。すなわち前記のように、改質ガスに残存する水
蒸気と一酸化炭素がシフト触媒の存在下に水素と炭酸ガスにシフト変換して水素を
生成する。

15 次いで改質ガスは高温シフト触媒層72cからその下流側の低温シフト触媒層7
2dに流入し、そこで残存する一酸化炭素からさらに水素が生成される。このように
2段階のシフト反応を行うことにより、一酸化炭素をより一層低減できると共に、水
素をより多く生成することができる。高温シフト触媒層72cおよび低温シフト触媒
層72dにおけるシフト反応は発熱反応であり、その反応熱の一部は前記のように隔
20 壁62bを通して第1反応室61aの伝熱粒子層71bに移動する。

低温シフト触媒層72dを通過した改質ガスは、第2反応室62aの排出部69か
ら配管105（図1）に流出するが、通常、改質ガスの温度は180℃程度の高温で
あるので、熱交換手段12で冷却してから混合手段5に流入させる。混合手段5に流

入した改質ガスは配管 1 1 0 から供給される空気と混合し、次いでCO低減手段 3 に流入する。CO低減手段 3 において改質ガスに残存する一酸化炭素が極めて微量なレベル（例えば 1 0 p p m）まで低減され、配管 1 0 7 から燃料電池 3 0 0 等の負荷設備に供給される。

- 5 前記配管 1 1 0 から混合手段 5 に供給される空気の流量は、制御手段 1 4 からの制御信号により流量調整弁 3 8 の開度を変化して調整される。すなわち制御手段 1 4 には空気流量を調整する流量調整弁 3 8 の制御情報が記憶されており、空気流量は改質ガス流量と相関関係にあるので、該制御情報から必要とする空気流量を算出して流量調整弁 3 8 に適正な制御信号を出力するように構成されている。
- 10 しかし上記水蒸気制御情報を使用する代わりに、CO低減手段 3 の出口側に一酸化炭素濃度検出手段を設け、その検出信号を制御手段 1 4 に伝送して制御することもできる。すなわちCO低減手段の出口側から流出する改質ガス中の微量に含まれる一酸化炭素の濃度が予め設定された範囲を越えないように、制御手段 1 4 が流量調整弁 3 8 に制御信号を出力するように構成する。
- 15 前記CO低減手段 3 は、例えば円筒状の反応槽内に酸化触媒を担持したハニカム状の多孔性のシートを多重に巻回して収容することにより構成できる。反応槽の入口部から流入した改質ガスが巻回したシートの間隙を通過して出口部から流出する間に、含まれる一酸化炭素は酸化触媒によって酸化されて無害な二酸化炭素に変換する。そのためCO低減手段 3 から流出する改質ガスには極めて微量な一酸化炭素しか含ま
- 20 ないので、例えば燃料電池に供給しても悪影響を及ぼすことがない。

次に図 4 に示す他の例について説明する。本例が図 1 の例と異なるのは熱回収部分であり、そのほかは同様に構成される。従って図 1 の例と同じ部分には同一符号を付し、それと重複する説明は省略する。

図4の例では原料－水蒸気混合物を第1の吸引混合手段4から改質手段1に供給する配管104に熱交換手段15を設け、その熱交換手段15で改質手段1から配管105により流出する改質ガスと原料－水蒸気混合物の熱交換を行って改質ガスの熱量を回収する。熱交換手段15の下流側に接続した配管105は混合手段5に連通する。混合手段5には配管110からの酸素含有ガスが供給されて前記改質ガスと混合される。混合手段5の下流側はCO低減手段3に連通し、CO低減手段3において改質ガスと加圧空気の混合物中に残存するCOは図1の例と同様に低減される。

CO低減手段3の下流側に3つの熱交換手段12a、16および17が配管107a～107cにより順に接続される。熱交換手段12aでは配管102aから供給される水蒸気発生用の加圧空気を予熱し、熱交換手段16では脱硫手段9から配管103aにより供給される原料ガスを予熱し、熱交換手段17では水タンク10から配管108aにより供給される水蒸気発生用の水または純水を予熱する。そして改質ガスはこれら熱交換手段12a、16、及び17を通過することにより次第に温度低下し、低温状態で図示しない燃料電池300等の負荷設備に供給される。

図4の例ではさらに余剰水蒸気の熱回収手段が設けられる。この熱回収手段は、水蒸気発生手段2で発生した水蒸気に余剰が生じたとき、その余剰水蒸気の少なくとも一部で他の熱媒体を加熱するように構成される。図4には水蒸気発生手段2から延長する配管116と、配管116に設けた遠隔操作可能な流量調整手段39aと、配管116に接続した貯湯槽27により構成した熱回収手段が示されている。

貯湯槽27は隔壁28で仕切られて上下が互いに連通する貯湯主室27aと副室27bを有し、貯湯主室27aの下部に熱媒体である水を補給する配管27cが接続され、貯湯主室27aの上部に加熱水を排出する配管27dが接続される。副室27bには配管116に連通する吹き出しノズル29が上下方向に延長され、その先端部

から余剰水蒸気が噴出すると副室 27b の水は加熱される。加熱された副室 27b の水は矢印のように上昇して主貯湯室 27a の上部に流入し、主貯湯室 27a の冷たい水が副室 27b の下方に流入する対流を発生する。余剰水蒸気による加熱を続けると主貯湯室 27a に流入した加熱水の層が次第に下降するので、主貯湯室 27a の下部
5 から冷たい水を補給しても上部に加熱水の層が常に形成される。そのため配管 27d から連続的に加熱水を暖房装置等の負荷設備（コジェネレーション設備）に供給できる。

余剰水蒸気が流れる配管 116 に配管 116a を接続し、その配管 116a の先端を図示しない燃料電池 300 から排出するアノード排ガスが流れる配管 101d に
10 設けた混合部（若しくは合流部）116b に連通することができる。配管 116a を経て混合部 116b に流入した余剰水蒸気はそこでアノード排ガスと混合し、その混合物が再加熱用の熱交換手段 18 に流入する。熱交換手段 18 に流入した混合物は熱交換により温度低下し、次いでその混合物は脱水用の熱交換手段 19 に流入する。熱交換手段 19 で混合物は配管 115 から供給されるコジェネレーション設備用の熱
15 媒体により冷却されて湿分が凝縮する。次いで混合物は前記再加熱用の熱交換手段 18 に流入し、そこで前記配管 101d から流入する混合物と熱交換されて温度上昇し、配管 101a から第 2 の吸引混合手段 6 に燃料として供給される。

アノード排ガスの湿分は比較的高いので、前記脱水用の熱交換手段 19 で脱水してから第 2 の吸引混合手段 6 に供給することが望ましい。そしてアノード排ガスの熱量
20 もコジェネレーション設備用の熱媒体に回収される。上記のように余剰水蒸気をアノード排ガスに混合すると、余剰水蒸気の湿分は脱水用の熱交換手段 19 で低減されると共に、余剰水蒸気の熱も有効に回収できる。

余剰水蒸気の流量は配管 116 に設けた遠隔操作可能な流量調整手段 39a によ

り調整される。例えば負荷設備の負荷量の変化等により改質手段 1 に供給する原料－水蒸気量が減少すると、水蒸気発生手段 2 で発生した水蒸気の圧力が上昇する。この圧力上昇は圧力検出手段 4 1 で検出され、その検出値が制御手段 1 4 に入力する。すると制御手段 1 4 は水蒸気圧力が予め設定された値になるように流量調整手段 3 9
5 を流れる余剰水蒸気の流量を増加する制御信号を出力する。

なお図 4 の例では配管 1 0 1 a の混合物は熱交換手段 1 3 a を通らずに第 2 の吸引混合手段 6 に供給される。しかし図 1 の例と同様にこの混合物を熱交換手段 1 3 a で昇温してから第 2 の吸引混合手段 6 に供給することもできる。また熱交換手段 1 3 a では前記熱交換手段 1 9 から流出した熱媒体を加熱して燃焼ガスの熱回収を行う
10 ようになっている。

さらに図 4 の例では、システム起動時に改質手段 1 を迅速に改質反応温度に昇温するため、改質手段 1 に昇温手段 1 2 0 を設けている。昇温手段 1 2 0 は槽内に白金 (Pt) やパラジウム (Pd) 等の酸化触媒を充填して構成され、配管 1 0 4 から供給される原料－水蒸気混合物中の原料ガスをその酸化触媒の存在下に配管 1 0 2 b から
15 供給される酸素含有気体中の酸素により酸化し、その酸化熱により原料－水蒸気混合物の温度を水蒸気改質反応に必要な温度付近まで昇温する。なお本例では酸化触媒層に熱交換部が設けられ、その熱交換部に配管 1 2 0 a から他の熱媒体を供給して酸化触媒層の温度上昇を加速している。その熱交換部は電気ヒータに置き換えることもできる。

20 次に図 5 に示す更に他の例について説明する。説明上、本例では改質手段 1 とその周辺部分のみ示しているが、他の部分は図 4 の例に準じて設けることができる。本例が図 4 の例と異なる部分は、改質手段 1 における前記シフト触媒層 7 2 e 中に燃料電池から排出するアノード排ガスを予熱する熱交換手段 1 2 1 を設けたこと、および燃

料電池から排出するアノード排ガスの少なくとも一部を前記原料ガスとして供給するリサイクル手段 1 2 2 を設けたことであり、そのほかは図 4 の例と同様に構成される。従って図 4 の例と同じ部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

5 先ず前者の熱交換手段 1 2 1 について説明する。熱交換手段 1 2 1 は第 2 反応室 6 2 a の下部に配置されたシフト触媒層 7 2 e 中、例えば低温シフト触媒層 7 2 d 中を貫通する熱交換配管 1 2 1 a を有し、その内部にアノード排ガスが流通する。熱交換手段 1 2 1 に流入するアノード排ガスの温度は例えば 7 5℃程度であり、シフト触媒層 7 2 e を流通する改質ガスの平均温度は、熱交換手段 1 2 1 が存在しない場合には例えば 1 8 0℃程度以上になる。そして熱交換手段 1 2 1 を設けることにより、シフト触媒層 7 2 e の平均温度を低下させることによりその熱量を効果的に回収できる。一方、シフト触媒層 7 2 e の触媒効率、すなわち CO 低減効率は温度を低くしたほうが高くなり、さらに触媒寿命も長くなる。そのため熱交換手段 1 2 1 を設けると、熱回収効果に加えて、シフト触媒 7 2 e の触媒効率の向上と交換周期の延長ができる。さらに熱交換手段 1 2 1 を改質手段 1 の内部に設けることによりシステムをより小型化できる。

次に後者のアノード排ガスのリサイクル手段 1 2 2 について説明する。本例ではリサイクル手段 1 2 2 はアノード排ガスを原料ガスと水蒸気を混合する混合手段 1 2 3 に供給する配管 1 0 1 a を有する。そして混合手段 1 2 3 は図 3 の例と同様なインジェクタからなる第 1 の吸引混合手段 4 により構成される。第 1 の吸引混合手段 4 に主流としての水蒸気が供給され、その水蒸気の誘引力により配管 1 0 3 a の原料ガスと共に配管 1 0 1 a のアノード排ガスが吸引されて、原料-水蒸気混合物となって改質手段 1 に給される。

例えば改質手段 1 への原料-水蒸気混合物の流量が減少した場合、それに応じて必

要とする水蒸気の消費量も減少する。しかし水蒸気発生手段 2 で発生する水蒸気量が一定であると、水蒸気消費量の減少により水蒸気圧が上昇する。この水蒸気圧の上昇は圧力検出手段 4 1 で検出され、その検出値を受けた制御手段 1 4 は燃焼部 2 a へのアノード排ガスの供給量が減少するように流量調整手段 1 0 1 b の開度を小さくする。それとともに、制御手段 1 4 は混合手段 1 2 3 へのアノード排ガスの供給量が増加するようにその流量調整手段 1 2 2 a の開度を大きくする。なおアノード排ガスを燃焼部 2 a に供給していない場合には、制御手段 1 4 は混合手段 1 2 3 へのアノード排ガスの供給量を増加させる制御のみ行うことができる。

このようなアノード排ガスのリサイクル手段 1 2 2 を設けると、余剰のアノード排ガスを有効活用できる。またアノード排ガス中の N_2 、 CO_2 により改質ガス中の水素濃度が薄められて、メタン等の水素転化率を高めることができる。さらに燃料電池本体に必要以上の水素量を供給することが可能になるので、燃料電池内を流れる改質ガスの流速を高めることができる。燃料電池内の流速が高くなると該部分に生成する水滴を吹き飛ばして電極に水幕が形成されて発電効率が低下することを防止できる。

請 求 の 範 囲

1. 原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムにおいて、

燃焼用の空気と燃料を混合して得られた空気－燃料混合物を燃焼する燃焼部 2 a

5 を含み、該燃焼部 2 a で発生した燃焼ガスで水を加熱し水素を発生させる水蒸気発生手段 2 と、

水蒸気発生手段 2 からの水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料－水蒸気混合物を得る第 1 の吸引混合手段 4 と、

原料－水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化

10 し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段 1 と、

を備えていることを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

2. 請求項 1 において、

前記空気－燃料混合物を得るために、燃焼用の空気中に燃料を吸引する第 2 の吸引

15 混合手段 6 を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

3. 請求項 1 において、

改質手段 1 で生成した改質ガスに含まれる一酸化炭素ガスを酸化して低減する CO 低減手段 3 を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

4. 請求項 1 において、

20 前記燃焼部 2 a から排出する燃焼排ガスで前記燃料、原料ガスおよび他の熱媒体の少なくとも 1 つを予熱もしくは加熱する熱交換手段 1 3 を有することを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

5. 請求項 1 において、

前記改質手段 1 から排出する改質ガスで燃焼用の空気、燃料、水蒸気発生用の水、酸化用の酸素含有ガス、原料－水蒸気混合物の少なくとも 1 つを予熱するための少なくとも 1 つの熱交換手段（12, 12a, 15, 16, 17）を設けたことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

5 6. 請求項 5 において、

前記熱交換手段（12, 12a, 15, 16, 17）の少なくとも 1 つは前記 CO 低減手段 3 の下流側における改質ガス配管に設けられることを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

7. 請求項 1 において、

10 前記水蒸気発生手段 2 で発生した水蒸気に余剰が生じたとき、その余剰水蒸気の少なくとも一部で他の熱媒体を加熱するように構成したことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

8. 請求項 7 において、

15 前記熱媒体は貯湯主室 27a と副室 27b が上下で連通した貯湯槽 27 内の水であり、前記余剰蒸気をその副室 27b 内の水に供給するように構成したことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

9. 請求項 1 において、

前記改質ガスを燃料電池 300 に供給するように構成したことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

20 10. 請求項 9 において、

前記燃料電池 300 のアノード排ガスを燃焼部 2a の燃料として供給するように構成したことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

11. 請求項 10 において、

前記燃料電池 3 0 0 のアノード排ガスに前記余剰水蒸気の少なくとも一部を混合する混合部 1 1 6 b と、混合部 1 1 6 b で得られた混合物を他の熱媒体で冷却して湿分を凝縮する脱水用の熱交換手段 1 9 と、脱水後の混合物を混合部 1 1 6 b に流入した前記混合物で加熱する再加熱用の熱交換手段 1 8 を設け、再加熱用の熱交換手段 1 8 から流出する混合物を前記燃焼部 2 a の燃料として供給するように構成したことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

1 2. 請求項 1 において、

前記改質手段 1 は、伝熱性の隔壁 6 2 b で仕切られた第 1 反応室 6 1 a と第 2 反応室 6 2 a を有し、

10 第 1 反応室 6 1 a にはその一方の端部に原料－水蒸気混合物を供給する原料供給部 6 8、他方の端部に排出部 6 8 a をそれぞれ設けると共に、その内部に水蒸気改質触媒層 7 1 a を充填し、

第 2 反応室 6 2 a にはその一方の端部に第 1 反応室 6 1 a の排出部 6 8 a に連通する原料供給部 6 9 a および酸素含有ガス導入部 6 3、他方の端部に排出部 6 9 をそれぞれ設けると共に、その内部の供給部 6 9 a 側に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層 7 2 a、中間部に伝熱粒子層 7 2 b、排出部 6 9 側にシフト触媒層 7 2 e を順に充填したことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

1 3. 請求項 1 2 において、

前記第 1 反応室 6 1 a はその原料供給部 6 8 側に伝熱粒子層 7 1 b を充填し、排出部 6 8 a 側に水蒸気改質触媒層 7 1 a を充填し、前記隔壁 6 2 b を介して、第 1 反応室 6 1 a の伝熱粒子層 7 1 b と第 2 反応室 6 2 a の伝熱粒子層 7 2 b 及びシフト触媒層 7 2 e とが対向して配置されていることを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

14. 請求項12において、

前記複数の隔壁62bは前記原料供給部68および前記排出部69側の端部が互いに連結された固定端になっており、それと反対側の端部は互いに連結されていない自由端になっていることを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

5 15. 請求項12において、

前記改質手段1、前記水蒸気発生手段2および第1の吸引混合手段4が一体的なパッケージ構造になっていることを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

16. 請求項15において、

10 前記パッケージ構造には、さらに改質手段1に供給する酸化用の酸素含有ガスおよび／又は水蒸気発生手段2に供給する燃焼用の空気を予熱する熱交換手段12を含めたことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

17. 原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムにおいて、

15 原料ガスと水蒸気発生手段2により発生した水蒸気を混合して原料－水蒸気混合物を得る混合手段123と、

原料－水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段1を備え、

20 前記改質ガスは燃料電池300に供給され、

燃料電池300から排出するアノード排ガスの少なくとも一部を前記原料ガスとして供給するリサイクル手段122を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

18. 請求項17において、

前記混合手段123は水蒸気流中に原料ガスを吸引して原料－水蒸気混合物を得る第1の吸引混合手段4により構成され、その第1の吸引混合手段4に前記アノード排ガスが吸引されることを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

5 19. 請求項17において、

前記水蒸気発生手段2は燃焼用の空気と燃料を混合して得られた空気－燃料混合物を燃焼する燃焼部2aを含み、前記燃料として前記アノード排ガスの少なくとも一部を供給するように構成したことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

20. 請求項19において、

10 前記空気－燃料混合物を得るため、燃焼用の空気中に燃料を吸引する第2の吸引混合手段6を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

21. 請求項19において、

前記水蒸気発生手段2で発生する水蒸気に余剰が生じたとき、その余剰分を低減するように前記燃焼部2aへのアノード排ガスの供給量を減少し、前記混合手段123
15 へのアノード排ガスの供給量を増加する制御を行う制御手段14を設けたことを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

22. 請求項21において、

前記水蒸気発生手段2で発生する水蒸気の圧力を検出する圧力検出手段41を設け、その検出圧力が予め設定された値より上昇したとき、その上昇値を水蒸気の余剰
20 分として制御手段14に入力し、制御手段14は検出圧力が前記設定値になるように前記燃焼部2aへのアノード排ガスの供給量を減少し、前記混合手段123へのアノード排ガスの供給量を増加するように制御することを特徴とする自己酸化加熱型水蒸気改質システム。

23. 原料ガスを酸素の存在下に自己酸化し水蒸気改質して水素リッチな改質ガスを生成するように構成した自己酸化内部加熱型水蒸気改質システムにおいて、

原料ガスと水蒸気発生手段2により発生した水蒸気を混合して原料-水蒸気混合物を得る混合手段123と、

- 5 原料-水蒸気混合物に含まれる原料ガスを外部から供給する酸素含有ガスで酸化し、酸化による反応熱で原料ガスの水蒸気改質を行って水素リッチな改質ガスを生成する改質手段1を備え、

前記改質ガスは燃料電池300に供給され、燃料電池300から排出するアノード排ガスは前記水蒸気発生手段2の燃料および／又は前記原料ガスとして供給され、

- 10 前記改質手段1は少なくとも水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合した混合触媒層72aとシフト触媒層72eを備え、

前記シフト触媒層72e中に燃料電池300から排出するアノード排ガスを予熱する熱交換手段121を設けたことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

- 15 24. 請求項23において、

前記改質手段1は、伝熱性の隔壁62bで仕切られた第1反応室61aと第2反応室62aを有し、

- 第1反応室61aにはその一方の端部に原料-水蒸気混合物を供給する原料供給部68、他方の端部に排出部68aをそれぞれ設けると共に、その内部に水蒸気改質触媒層71aを充填し、
- 20

第2反応室62aにはその一方の端部に第1反応室61aの排出部68aに連通する原料供給部69aおよび酸素含有ガス導入部63、他方の端部に排出部69をそれぞれ設けると共に、その内部の供給部69a側に水蒸気改質触媒と酸化触媒を混合

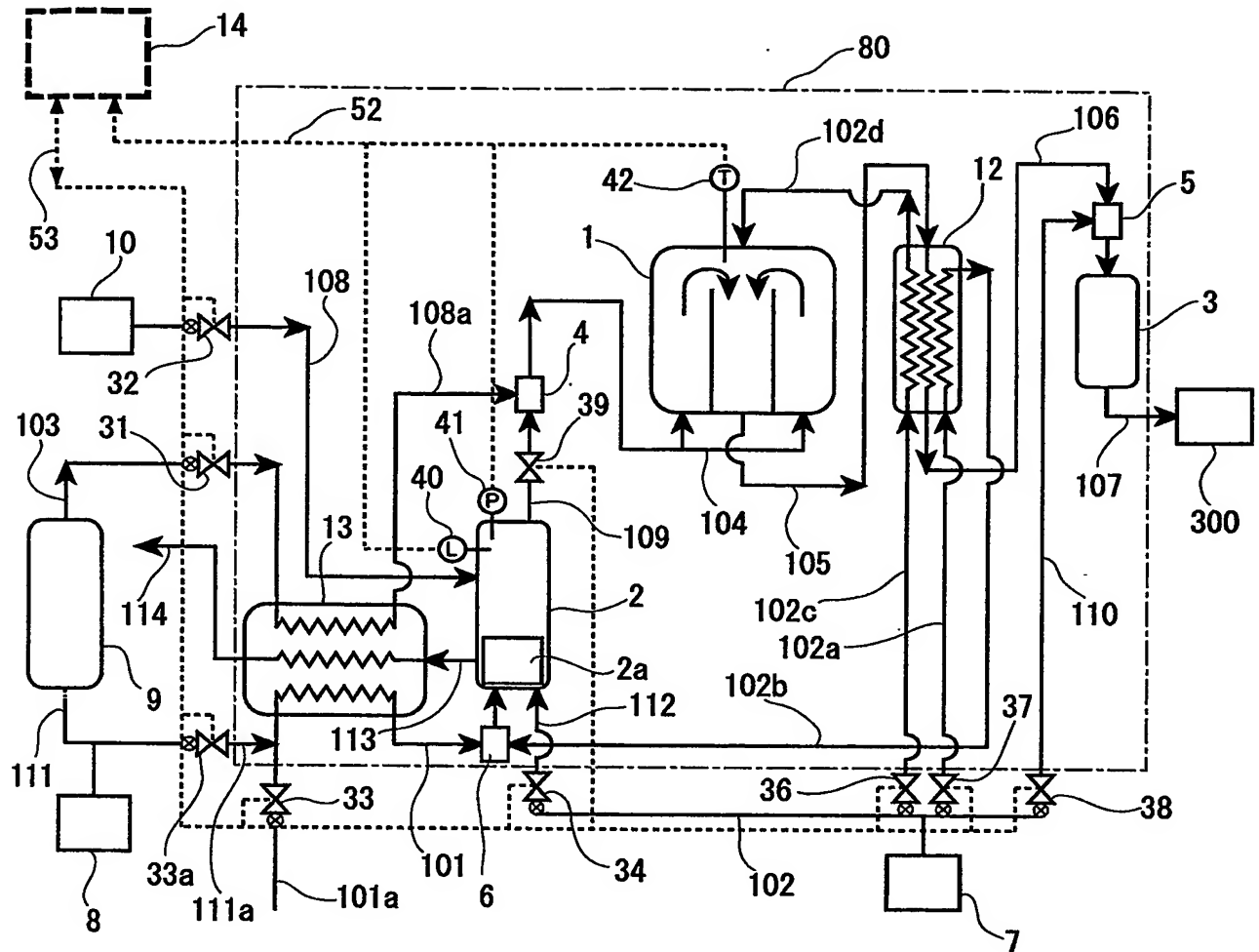
した混合触媒層 7 2 a、中間部に伝熱粒子層 7 2 b、排出部側にシフト触媒層 7 2 e を順に充填して構成されていることを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

2 5. 請求項 2 3 において、

- 5 前記熱交換手段 1 2 1 に供給されるアノード排ガスの湿分を除去する脱水用の熱交換手段 1 9 を設けたことを特徴とする自己酸化内部加熱型水蒸気改質システム。

1 / 5

図 1



2 / 5

図 2

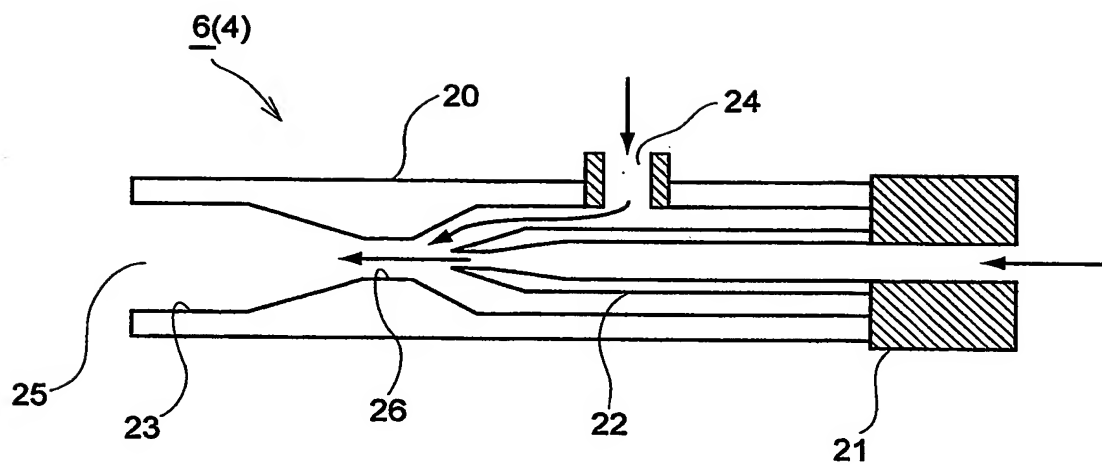


図 3

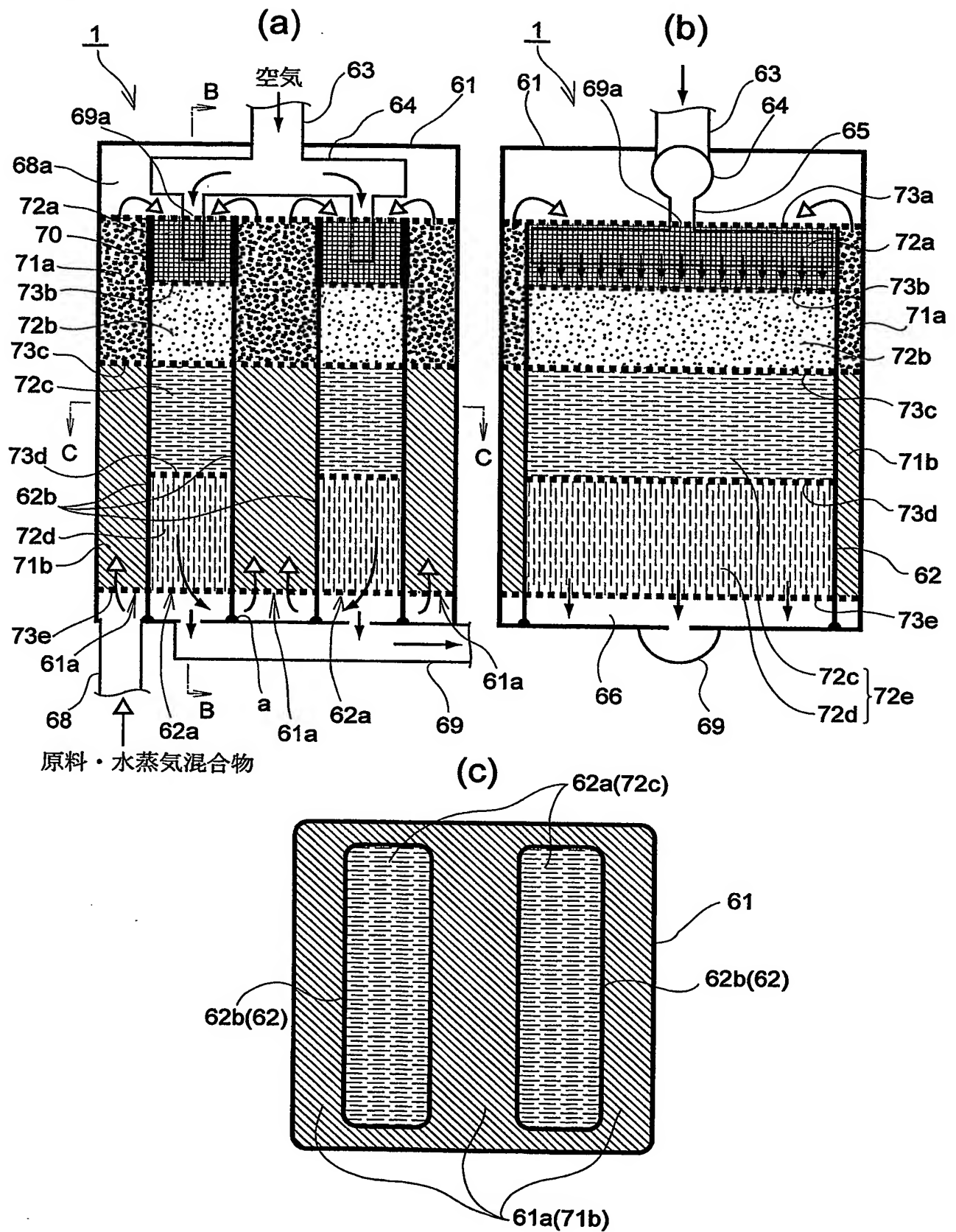


图 4

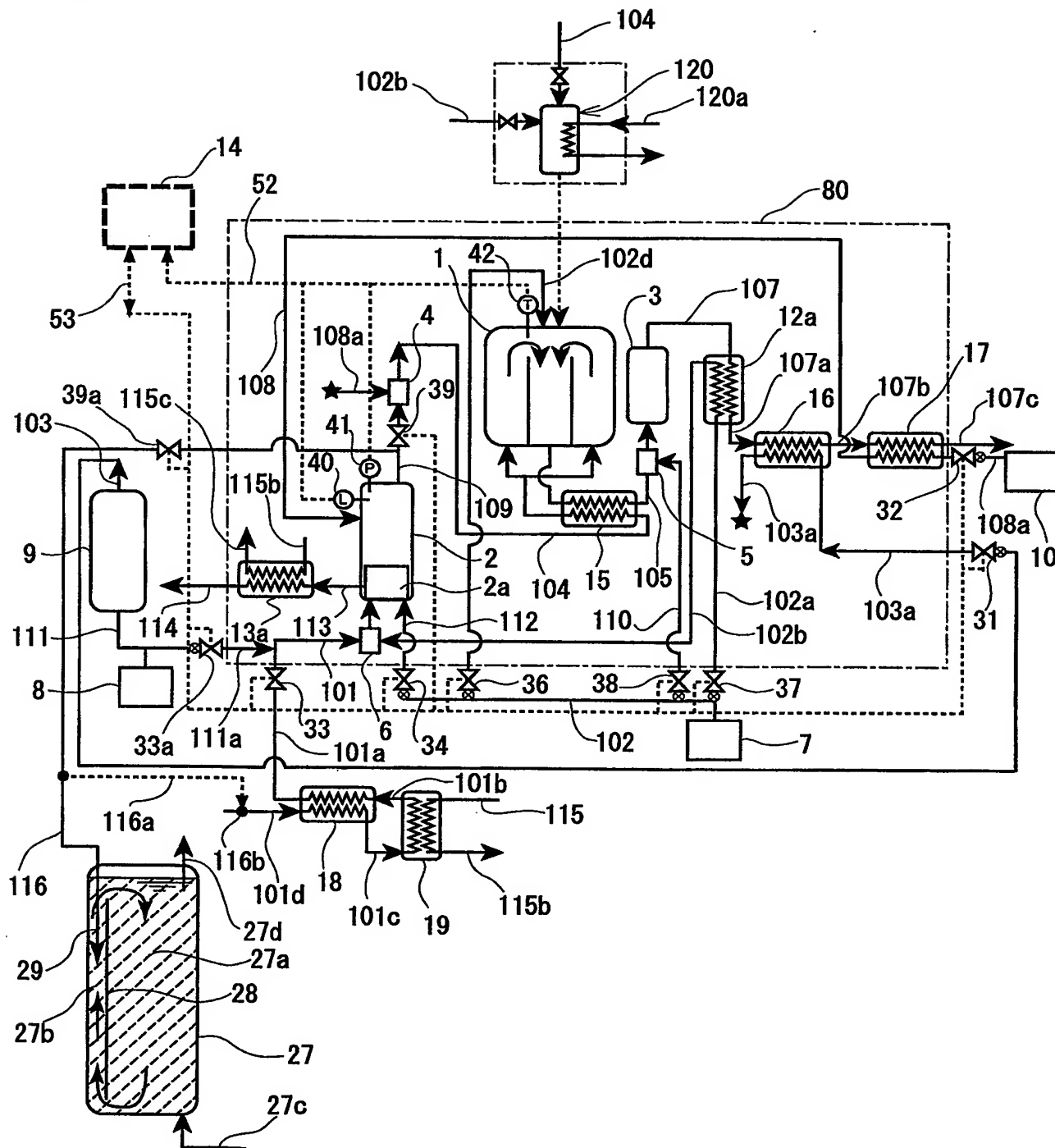
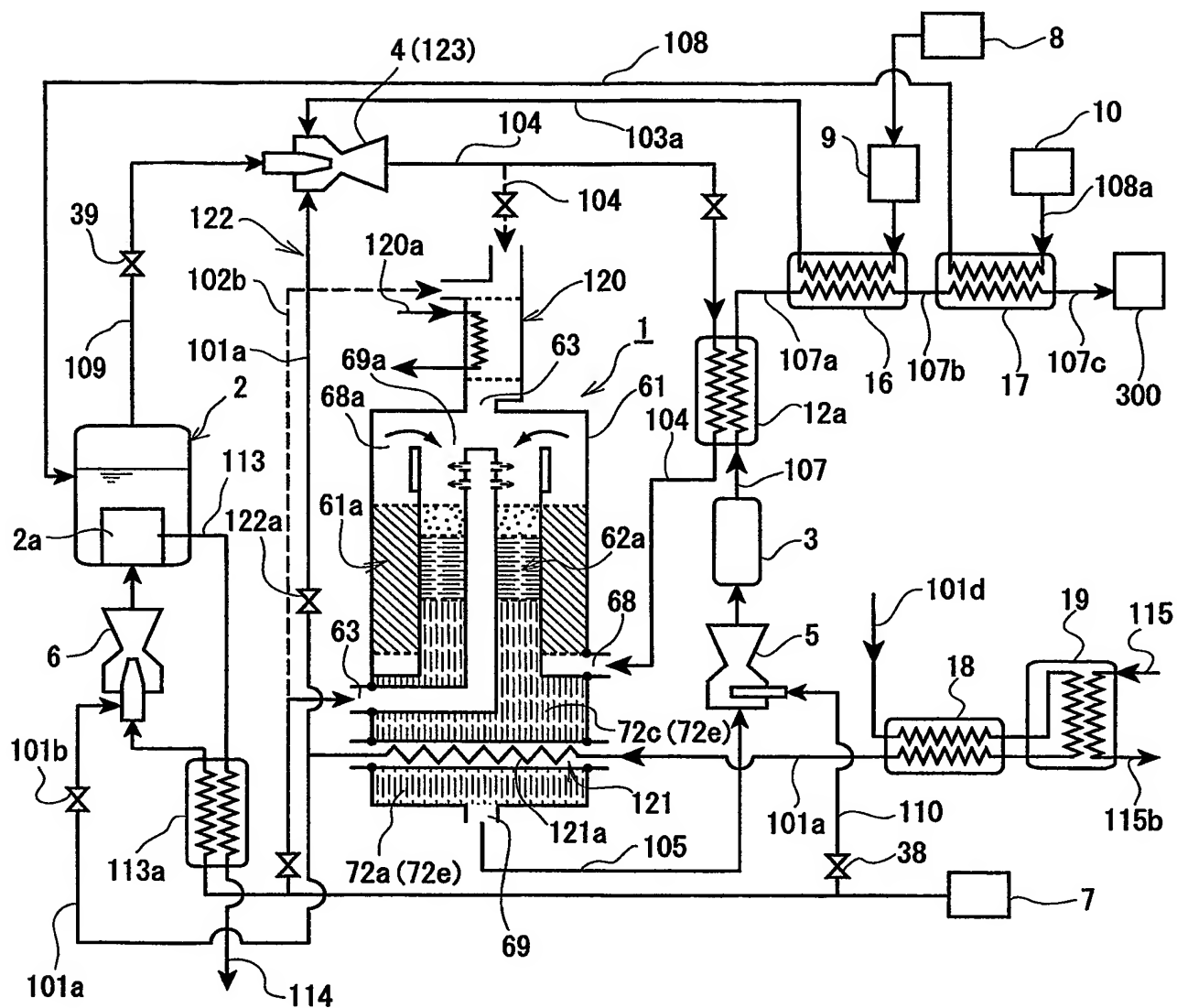


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B3/38, 3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B3/36, 3/38, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 6-84537 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 25 March, 1994 (25.03.94), | 1-7, 9, 10, 12-24 |
| A | Par. No. [0022], Fig. 1 (Family: none) | 8, 11, 25 |
| Y | JP 8-138703 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 31 May, 1996 (31.05.96), | 1-7, 9, 10, 12-24 |
| A | Par. Nos. [0049] to [0056], Fig. 1 (Family: none) | 8, 11, 25 |
| Y | JP 2002-53306 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), | 1-7, 9, 10, 12-24 |
| A | 19 February, 2002 (19.02.02), Full text (Family: none) | 8, 11, 25 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

| | |
|---|---|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to |
| "A" document defining the general state of the art which is not | understand the principle or theory underlying the invention |
| considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be |
| "E" earlier document but published on or after the international filing | considered novel or cannot be considered to involve an inventive |
| date | step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be |
| cited to establish the publication date of another citation or other | considered to involve an inventive step when the document is |
| special reason (as specified) | combined with one or more other such documents, such |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other | combination being obvious to a person skilled in the art |
| means | "&" document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later | |
| than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2003 (17.11.03)Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal application No.

PCT/JP03/13294

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2002-160904 A (Toyota Motor Corp.), 04 June, 2002 (04.06.02), | 1-7, 9, 10, 12-24 |
| A | Claims 41, 42, Par. No. [0182] to [0186], Fig.12 & US 2002/0031690 A1 & EP 1188712 A2 | 8, 11, 25 |
| Y | JP 2001-192201 A (Nippon Chemical Plant Consultant Co., Ltd.), | 1-7, 9, 10, 12-24 |
| A | 17 July, 2001 (17.07.01), Full text & EP 1094030 A2 & EP 1281667 A1 & WO 01/64577 A1 | 8, 11, 25 |
| Y | JP 2001-223017 A (Toyota Motor Corp.), 17 August, 2001 (17.08.01), | 1-7, 9, 10, 12-24 |
| A | Par. Nos. [0116] to [0118], [0123], [0124], [0137] to [0139], Figs. 18, 21, 25 (Family: none) | 8, 11, 25 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C01B3/38, 3/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C01B3/36, 3/38, H01M 8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|----------------------|
| Y | J P 6-84537 A (大阪瓦斯株式会社) 1994. 03. 25 段落22 図1 (ファミリーなし) | 1-7, 9, 10, 12-24 |
| A | | 8, 11, 25 |
| Y | J P 8-138703 A (大阪瓦斯株式会社) 1996. 05. 31 段落49-56 図1 (ファミリーなし) | 1-7, 9, 10, 12-24 |
| A | | 8, 11, 25 |
| Y | J P 2002-53306 A (パブコック日立株式会社) 2002. 02. 19 全文 (ファミリーなし) | 1-7, 9, 10, 12-24 |
| A | | 8, 11, 25 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏



4 G 9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|-----------------------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y A | JP 2002-160904 A (トヨタ自動車株式会社) 2002. 06. 04 請求項41, 42 段落182-186 図12 &US 2002/0031690 A1 &EP 1188712 A2 | 1-7, 9, 10, 12-24 8, 11, 25 |
| Y A | JP 2001-192201 A (株式会社日本ケミカル・プラン ト・コンサルタント) 2001. 07. 17 全文 &EP 1094030 A2 &EP 1281667 A1 &WO 01/64577 A1 | 1-7, 9, 10, 12-24 8, 11, 25 |
| Y A | JP 2001-223017 A (トヨタ自動車株式会社) 2001. 08. 17 段落116-118, 123, 124, 137-139 図18, 21, 25 (ファミリーなし) | 1-7, 9, 10, 12-24 8, 11, 25 |